

26.03.03

日 本 国 特 許 庁
JAPAN PATENT OFFICE

別紙添付の書類に記載されている事項は下記の出願書類に記載されている事項と同一であることを証明する。

This is to certify that the annexed is a true copy of the following application as filed with this Office

出 願 年 月 日
Date of Application:

2002年 4月18日

出 願 番 号
Application Number:

特願2002-116131

[ST.10/C]:

[JP2002-116131]

出 願 人
Applicant(s):

澤口 孝志
株式会社三栄興業

REC'D 23 MAY 2003

WIPO

PCT

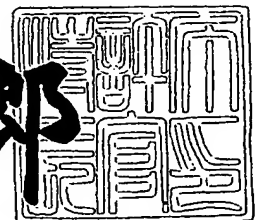
**PRIORITY
DOCUMENT**

SUBMITTED OR TRANSMITTED IN
COMPLIANCE WITH RULE 17.1(a) OR (b)

2003年 5月 9日

特 許 庁 長 官
Commissioner,
Japan Patent Office

太田信一郎



【書類名】 特許願
【整理番号】 NP-1295
【提出日】 平成14年 4月18日
【あて先】 特許庁長官 殿
【国際特許分類】 C08F 12/08
【発明者】

【住所又は居所】 神奈川県横浜市港南区芹が谷五丁目 4 8 - 7.

【氏名】 澤口 孝志

【特許出願人】

【識別番号】 599103731

【氏名又は名称】 澤口 孝志

【特許出願人】

【識別番号】 596056896

【氏名又は名称】 株式会社三栄興業

【代理人】

【識別番号】 100091731

【弁理士】

【氏名又は名称】 高木 千嘉

【電話番号】 03-3261-2022

【選任した代理人】

【識別番号】 100080355

【弁理士】

【氏名又は名称】 西村 公佑

【選任した代理人】

【識別番号】 100110593

【弁理士】

【氏名又は名称】 杉本 博司

【手数料の表示】

【予納台帳番号】 015565

【納付金額】 21,000円

【提出物件の目録】

【物件名】 明細書 1

【物件名】 図面 1

【物件名】 要約書 1

【包括委任状番号】 0115612

【包括委任状番号】 0115632

【プルーフの要否】 要

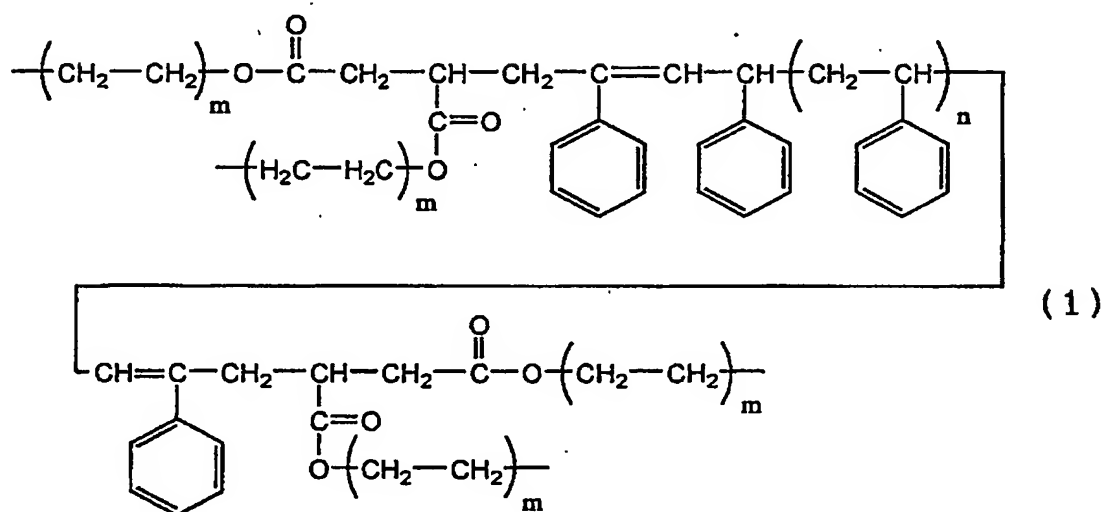
【書類名】 明細書

【発明の名称】 新規なポリスチレン／ポリエチレンブロック共重合体及びその製造方法

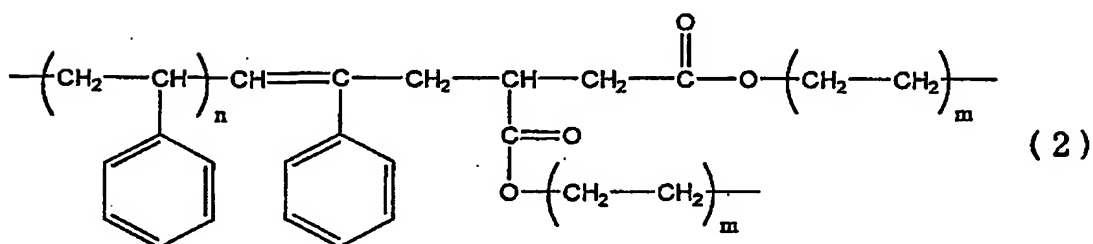
【特許請求の範囲】

【請求項1】 下記構造式（1）又は（2）で表されるポリスチレン／ポリエチレンブロック共重合体。

【化1】



【化2】



（式中、mは500～50000の整数、nは50～5000の整数である）

【請求項2】 無水マレイン酸化ポリスチレンとヒドロキシル化ポリエチレンの反応によりポリスチレン／ポリエチレンブロック共重合体を得るポリスチレン／ポリエチレンブロック共重合体の製造方法。

【発明の詳細な説明】

【0001】

【発明の属する技術分野】

本発明は、新規なポリスチレン／ポリエチレンブロック共重合体に関するものである。

【0002】

【従来技術】

近年、メタロセン系触媒を用いたスチレンの重合により、シンジオタクチックポリスチレンが合成された。シンジオタクチックポリスチレンは、その高い立体規則性により、汎用のポリスチレンと比較して、融点が高い、結晶性が高い、耐薬品性に優れる等の特徴を有している。このため、こうした特徴を活かすための用途開発が盛んに行われている。しかしながら、シンジオタクチックポリスチレンは脆性であるという欠点を有している。この欠点を克服するために、様々な試みが行われているが、満足のいくものが得られていないのが現状である。

【0003】

【発明が解決しようとする課題】

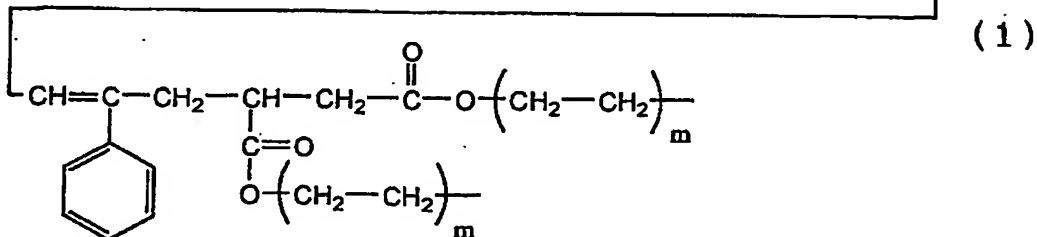
本発明は、新規なポリスチレン／ポリエチレンブロック共重合体を提供することを課題とする。

【0004】

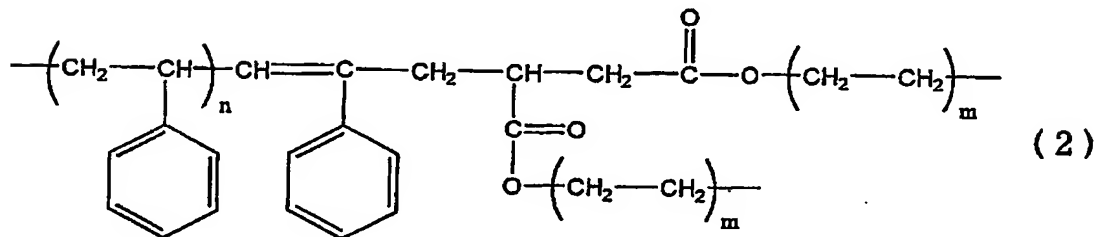
【課題を解決するための手段】

前記課題を解決するために本発明は下記の構成を有する。即ち、下記構造式（1）又は（2）で表されるポリスチレン／ポリエチレンブロック共重合体である。

【化 3】



【化4】



(式中、 m は500～50000の整数、 n は50～5000の整数である)

【0005】

また、前記課題を解決するために、本発明は下記の構成を有する。即ち、無水マレイン酸化ポリスチレンとヒドロキシル化ポリエチレンの反応によりポリスチレン／ポリエチレンブロック共重合体を得るポリスチレン／ポリエチレンブロック共重合体の製造方法である。

【0006】

【発明の実施の形態】

本発明者らは、末端にビニリデン基を有するポリスチレンの官能基化、末端にビニル基を有するポリエチレンの官能基化及びそれに続く両者の化学反応について鋭意検討した結果、新規なポリスチレン／ポリエチレンブロック共重合体に到達し、本発明を完成した。

【 0 0 0 7 】

本発明において、末端にビニリデン基を有するポリスチレンの製造方法は、特に制限されないが、ポリスチレンを熱分解する方法が挙げられる。この場合、具体的には、ポリスチレンを不活性雰囲気下、20 mmHg以下の圧力、270～500℃の温度にて、好ましくは10 mmHg以下の圧力、300～400℃の温度にて熱分解させることにより製造される。この場合、熱分解後、反応器内の残存物を再沈殿精製して、沈殿物が非揮発性化合物として得られる。ビニリデン基は、分子鎖の少なくとも片末端についていればよく、両末端であってもよい。

【 0 0 0 8 】

末端にビニリデン基を有するポリスチレンを溶媒であるデカヒドロナフタレンに加え、窒素気流下において、さらに無水マレイン酸及び酸化防止剤を加え、加熱すると無水マレイン酸化ポリスチレンが得られる。かかるポリスチレンは、本発明のブロック共重合体の原料となる。

【 0 0 0 9 】

本発明に用いるポリスチレンはその立体構造がシンジオタクチック構造であることが好ましい。シンジオタクチック構造とは、炭素－炭素結合から形成される主鎖に対して、側鎖にあるフェニル基が交互に反対方向に位置する立体構造を指す。そのタクティシティーは同位体元素による核磁気共鳴法により定量される。かかる方法により測定されるタクティシティーは連続する複数個の構成単位の存在割合、例えば2個の場合はダイアッド、3個の場合はトリアッド、5個の場合はペンタッドによって示すことができる。本発明におけるシンジオタクチックポリスチレンとしては、通常、ラセミダイアッドで75%以上、好ましくは85%以上、もしくはラセミペンダットで30%以上、好ましくは50%以上のシンジオタクティシティーを有するものを主体とするのが良い。

【 0 0 1 0 】

本発明において、末端にビニル基を有するポリエチレンの製造方法は、特に制限されないが、例えば、Phillips法が挙げられる。

【 0 0 1 1 】

末端にビニル基を有するポリエチレンを溶媒であるテトラヒドロフランに加え

、9-ボラビシクロノナン等のホウ素化試薬を加えて、ヒドロホウ素化した後、さらに過酸化水素を加えて酸化反応させると、ヒドロキシル化ポリエチレンが得られる。かかるポリエチレンは、本発明のブロック共重合体の原料となる。

【0012】

本発明の新規なポリスチレン／ポリエチレンブロック共重合体は、前記無水マレイン酸化ポリスチレンと前記ヒドロキシル化ポリエチレンとを、溶媒中、もしくは無溶媒で、加熱して反応させることにより得られる。この場合、反応温度は、好ましくは60～300℃の範囲内であり、さらに好ましくは100～280℃の範囲内である。なお、必要に応じてp-トルエンスルホン酸等の触媒を用いてもよい。

【0013】

本発明のポリスチレン／ポリエチレンブロック共重合体における繰返し単位数については、mは500～50000の範囲、好ましくは1000～40000の範囲の整数であり、nは50～5000の範囲、好ましくは100～4000の範囲の整数である。

【0014】

本発明のポリスチレン／ポリエチレンブロック共重合体は、ミクロ相分離が起こっていると推測されるため、粘弾性測定した場合、120～220℃の高温領域においてゴム状態が維持されるという特徴を有しており、耐衝撃性が要求される用途への展開が期待できる。

【0015】

【実施例】

以下、実施例により本発明をより具体的に説明する。ただし、本発明は本実施例に限定されるものではない。なお、本実施例では、以下の略号を用いた。

SPS：シンジオタクチックポリスチレン

SPS-TVD：ビニリデン基末端シンジオタクチックポリスチレン

SPS-MA：無水マレイン酸化シンジオタクチックポリスチレン

PE：ポリエチレン

PE-TVD：ビニル基末端ポリエチレン

PE-OH: ヒドロキシル化ポリエチレン

SPS-b-PE: シンジオタクチックポリスチレン/ポリエチレンブロック
共重合体

【0016】

(1) SPSの熱分解

数平均分子量 M_n が75000のSPSペレット(出光石油(株)製)を温度390℃、時間60分の条件で熱分解し、反応後、反応器内の残存物を再沈殿精製してSPS-TVDを得た。得られたSPS-TVDの数平均分子量 M_n は12000、分散度 M_n/M_w は2.0、1分子当たりの末端ビニリデン基の平均数 f は0.92であった。

【0017】

(2) SPS-TVDの無水マレイン酸化

フラスコにSPS-TVDを1.5g加え、さらに無水マレイン酸、ブチルヒドロキシトルエンをモル比で1:42:1.68となるように加えた。反応装置に、温度計、上部にシリカゲルを取付けた還流器、及び窒素ガス風船付キャピラリーを設置した。溶媒として30mlのデカヒドロナフタレンを用い、180℃のオイルバス中にて24時間反応させた。反応後、沈殿溶媒として250mlのアセトンを用い、熱濾過を行った。得られた沈殿物を吸引濾過により回収し、減圧乾燥によってSPS-MAを得た。SPS-MAのIRデーターを図6に示した。

【0018】

(3) PE-TVDのヒドロキシル化

フラスコにPE-TVD(昭和油化(株)製)1gとテトラヒドロフラン40mlを加え、窒素ガス風船付還流器、注入器、温度計、及び真空ポンプと接続した。フラスコを液体窒素につけて、中の試料を溶媒ごと凍らせ、フラスコ内を真空ポンプで脱気し、風船から窒素ガスを封入した後、室温に戻して中の試料を溶かした。この作業を繰り返し、窒素置換を行った。その後、ホウ素化試薬として、ボラン-テトラヒドロフラン錯体(関東化学(株)製)を注入器で加え、窒素雰囲気下、70℃のオイルバス中にて攪拌しながら、5時間反応させた。

【0019】

反応後、フラスコをアイスバスで0℃付近に冷却し、水酸化ナトリウム、メタノール、35%過酸化水素水を滴下した。その後、50℃のオイルバス中にて15時間反応させた。フラスコ内の溶液を反応溶液の2倍量のメタノールに注いだ。沈殿物を濾過してポリマーを採取し、メタノール中で2時間還流した。再び、ポリマーを濾過により回収し、50℃で減圧乾燥し、PE-OHを得た。PE-OHのIRデーターを図7に示した。

【0020】

(4) 溶液系でのブロック共重合体の合成

反応の副生成物として生じる水分を除去できる反応装置を用いた。フラスコ内に蒸留トルエン120ml、SPS-MA 1.0 g、PE-OH 2.0 g及び触媒としてp-トルエンスルホン酸0.01 gを加え、還流下で140℃、24時間反応させた。反応後、沈殿溶媒にメタノールを用い、熱濾過を行った。沈殿物を吸引濾過により回収し、減圧乾燥によって乾燥させ、SPS-b-PEを得た。SPS-b-PEのIRデーターを図8に示した。

【0021】

(5) 熔融系でのブロック共重合体の合成

フラスコ内にSPS-MA 0.3 g、PE-OH 0.6 g、触媒としてアンバリスト（アルドリッチケミカル(株)製）0.01 gを仕込み、窒素置換後、10mmHg以下の減圧状態で300℃にて24時間反応させた。反応後、生成物をキシレンに溶解し、沈殿溶媒としてメタノールを用いて熱濾過を行った。沈殿物を吸引濾過により回収し、減圧乾燥によって乾燥させ、SPS-b-PEを得た。SPS-b-PEのIRデーターを図8に示した。

【0022】

(6) 粘弾性測定 (DMA)

SPSシート、PE-TVD、SPSとPEのブレンド物及びSPS-b-PEの粘弾性挙動を周波数10Hz、昇温速度5℃/分の条件で引張りモードにて評価した。結果を図1から図4に示した。図3と図4の比較から判るように、ブロック共重合体のDMAでは、ブレンド物のDMAにはない高温状態のゴム領域が出現する。

【0023】

【発明の効果】

本発明のブロック共重合体は、ミクロ相分離が起こっているため、高温状態でもゴム状態が維持されるという新規な特性を有する。かかる特性はブロック共重合体の原料であるポリスチレンやポリエチレンの特性からは予想できないものである。

【図面の簡単な説明】

【図1】

S P SシートのDMA曲線を示す図である。

【図2】

P E - T V DのDMA曲線を示す図である。

【図3】

S P SとP Eのブレンド物のDMA曲線を示す図である。

【図4】

S P S - b - P EのDMA曲線を示す図である。

【図5】

S P S - b - P EのD S C曲線を示す図である。

【図6】

S P S - M AのI Rデーターを示す図である。

【図7】

P E - O HのI Rデーターを示す図である。

【図8】

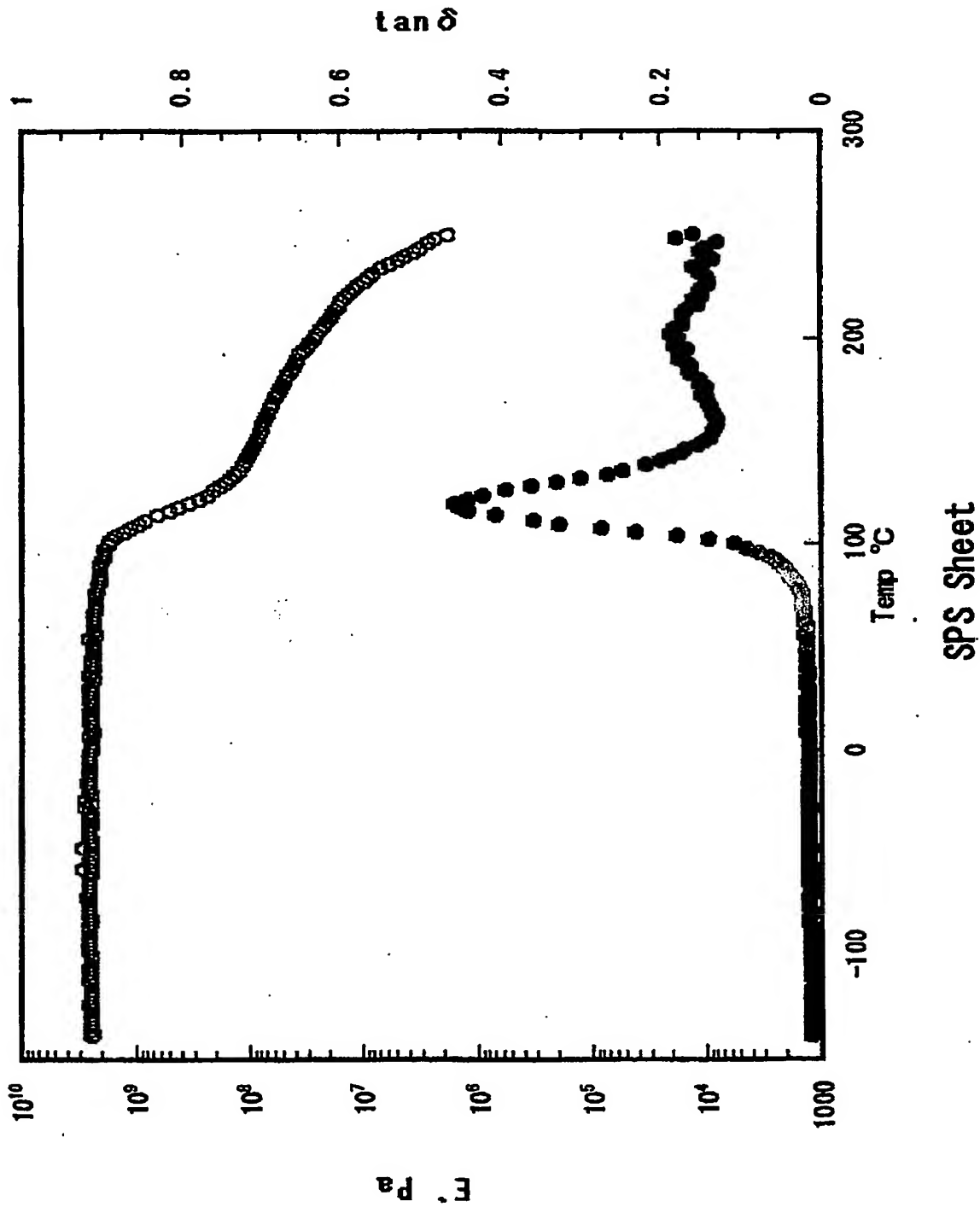
S P S - b - P EのI Rデーターを示す図である。

【図9】

P E - T V D及びP E - O HのN M Rデーターを示す図である。

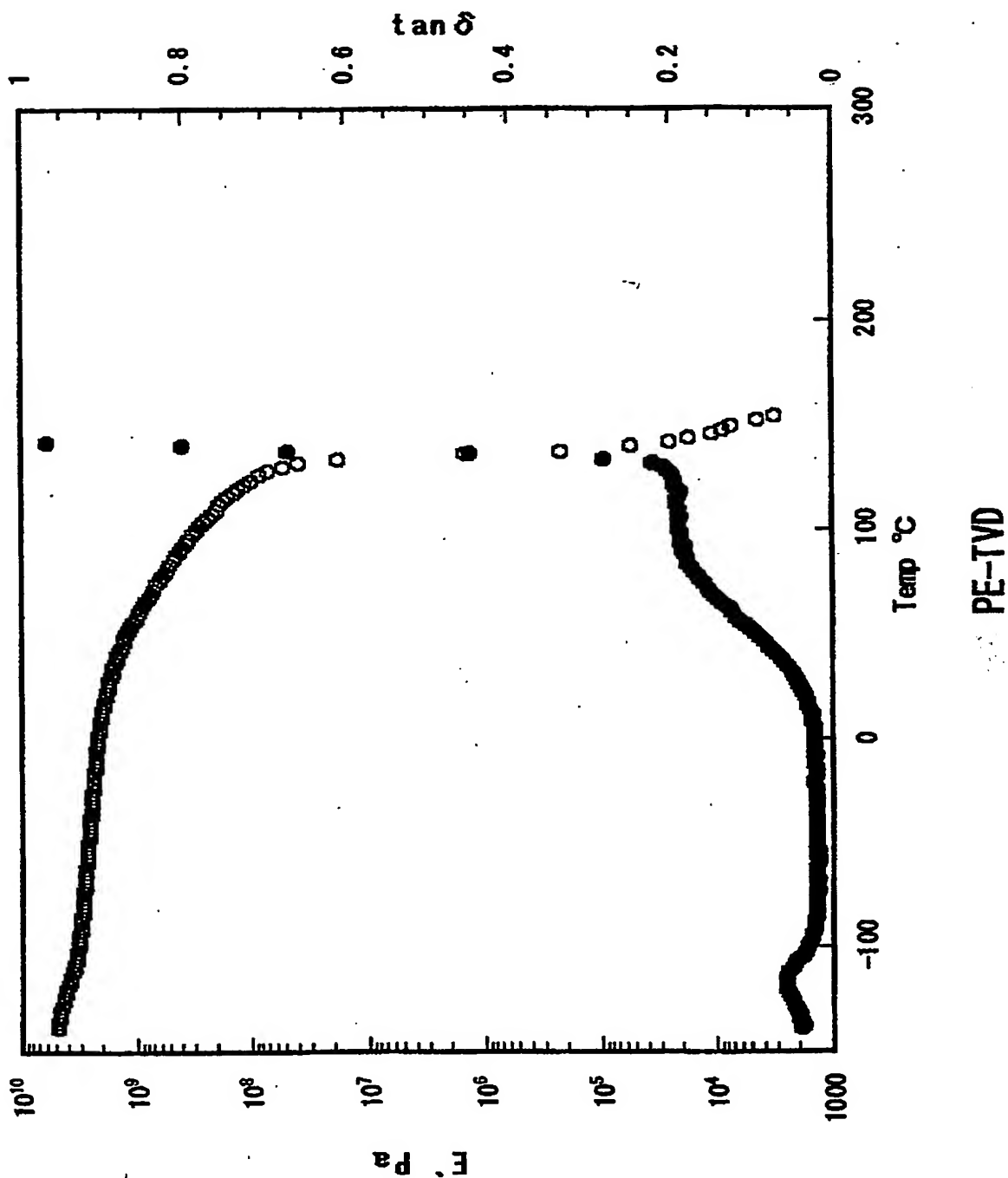
【書類名】 図面

【図1】

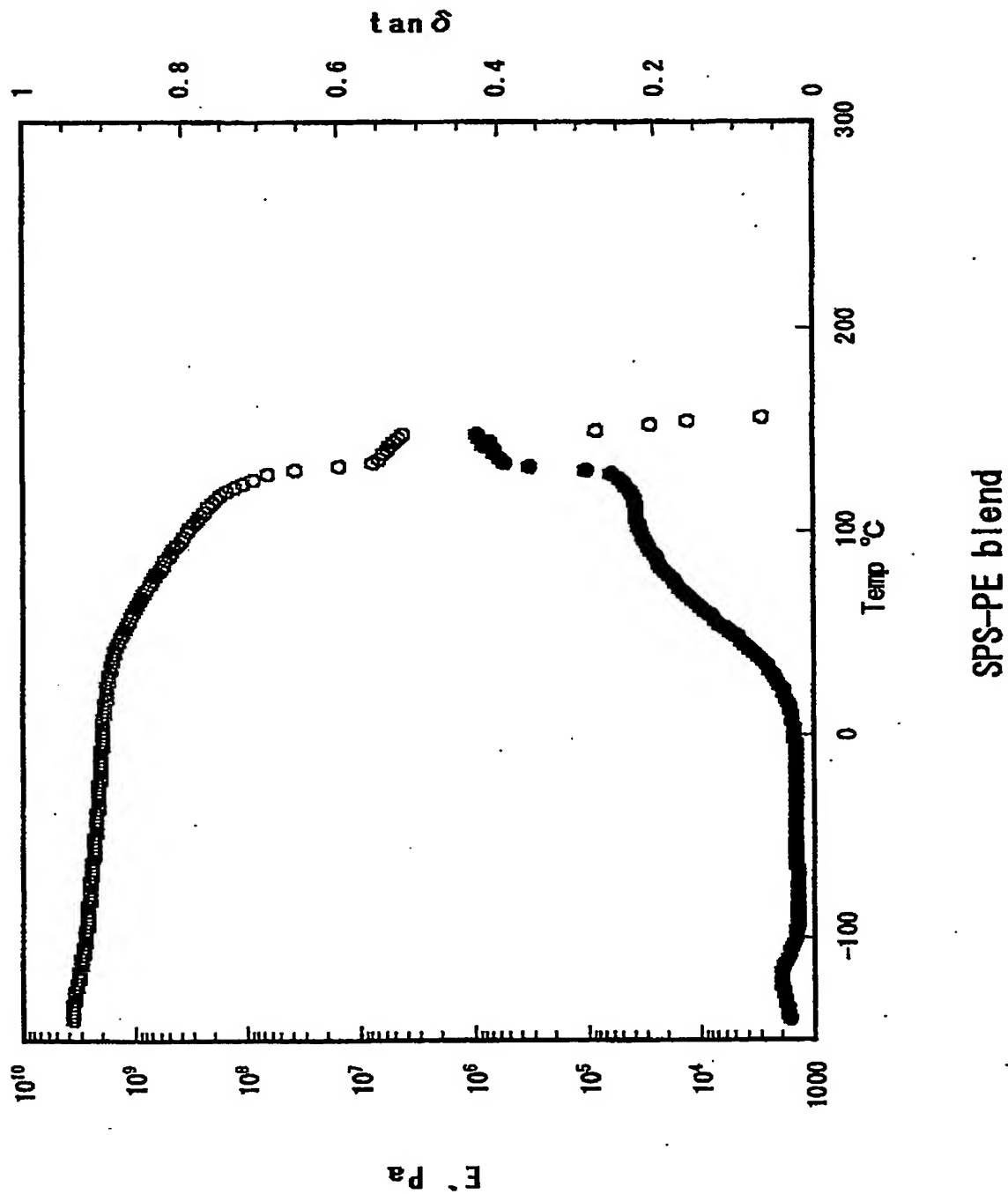


SPS Sheet

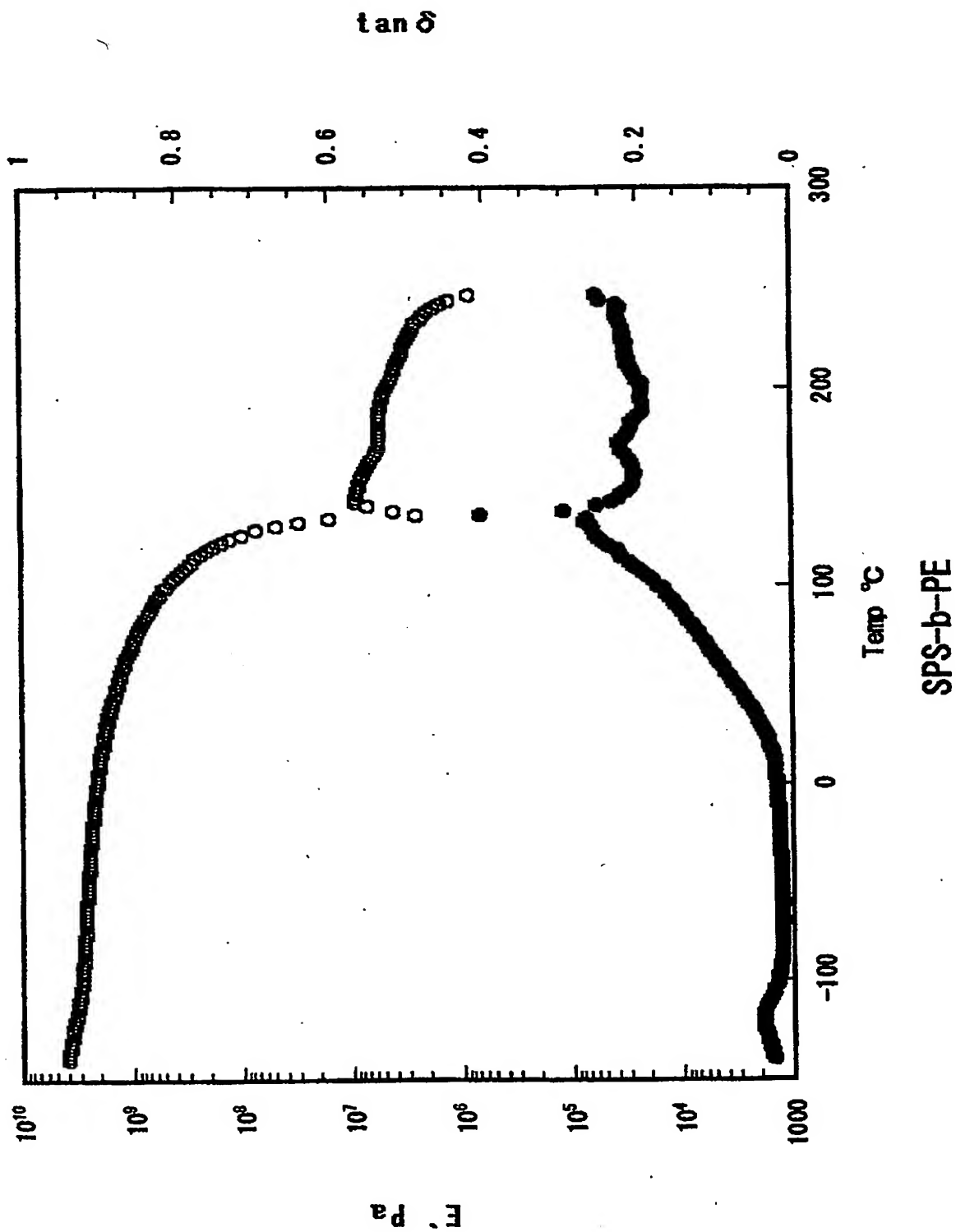
【図 2】



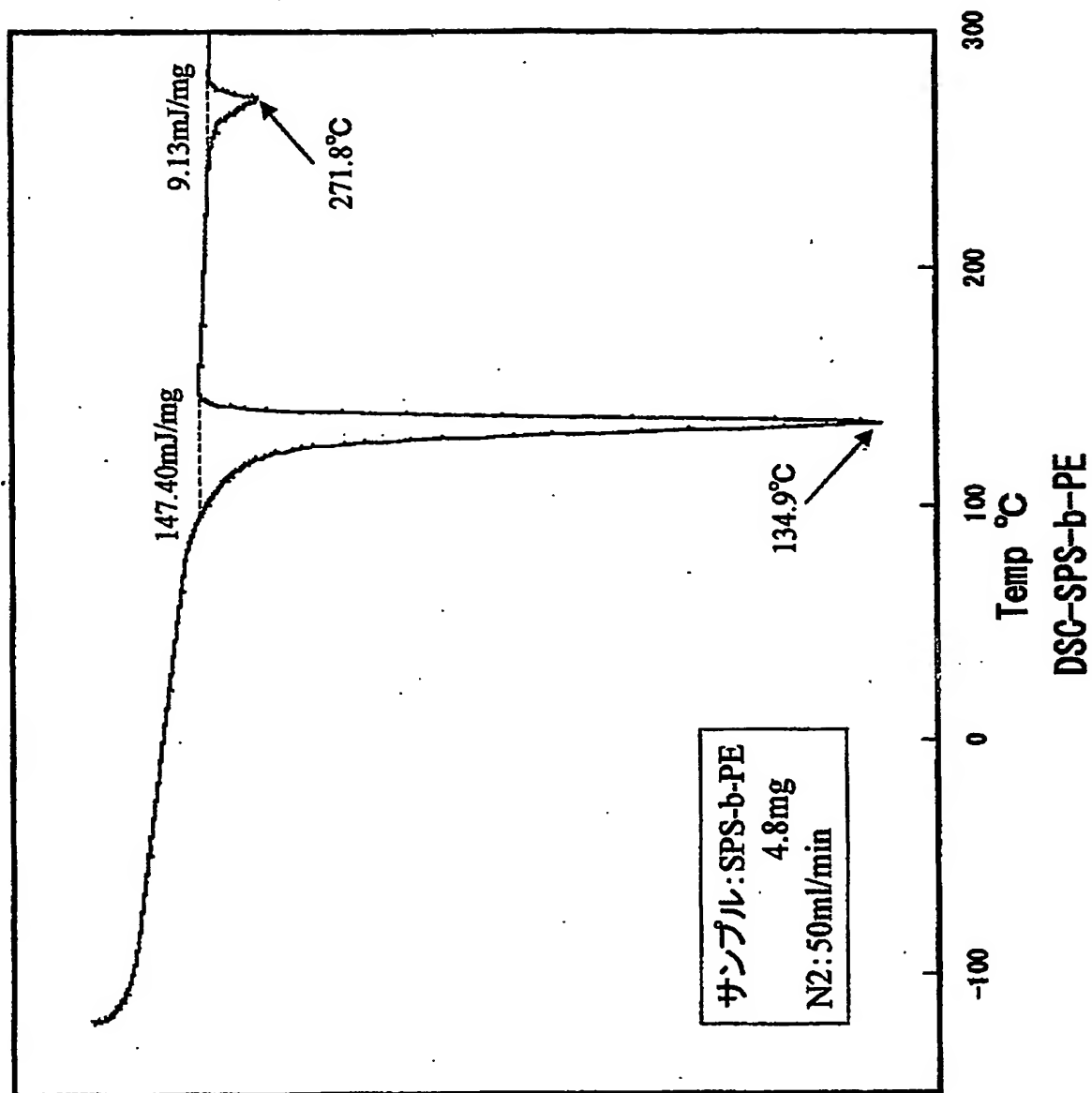
【図 3】



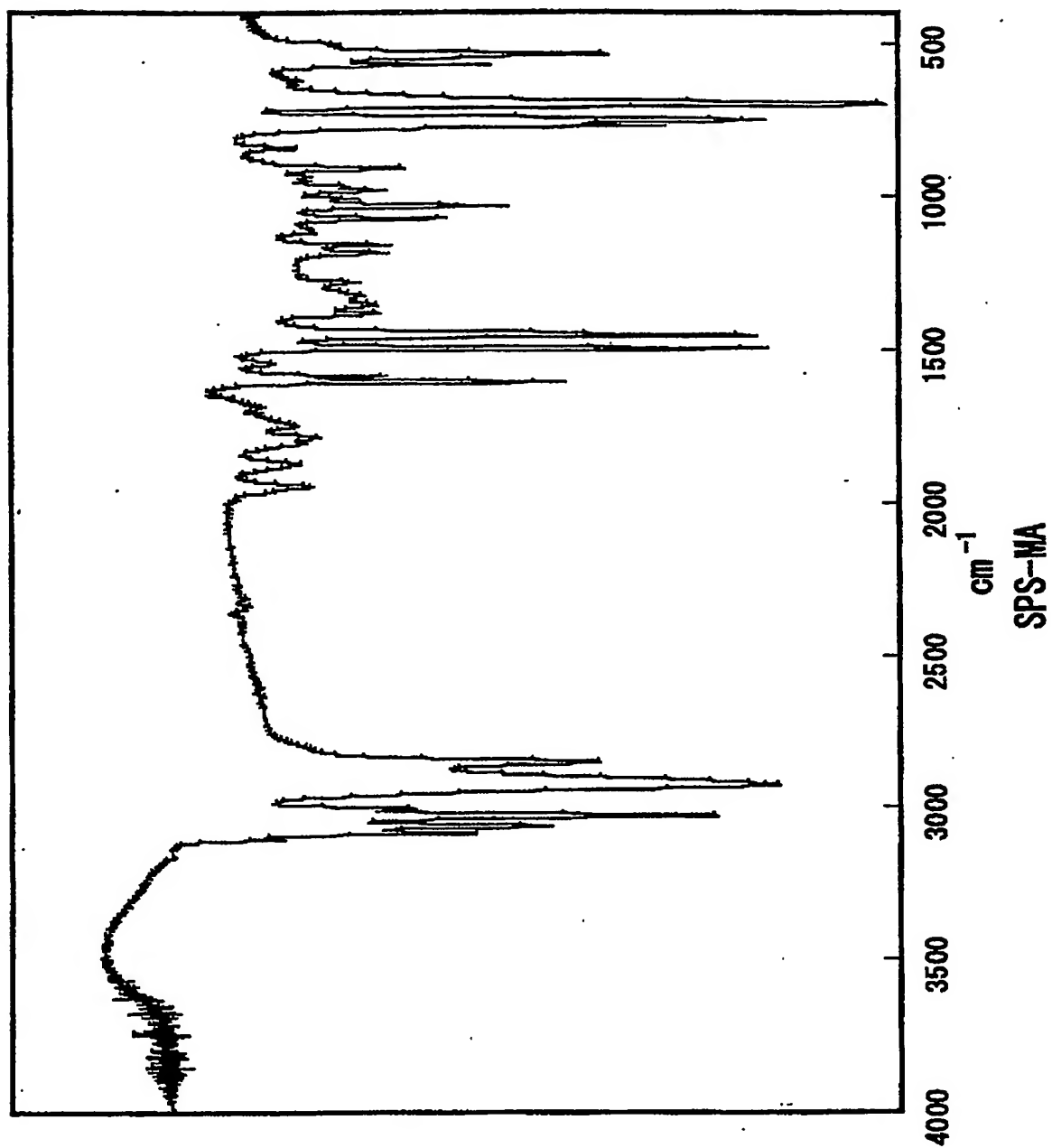
【図4】



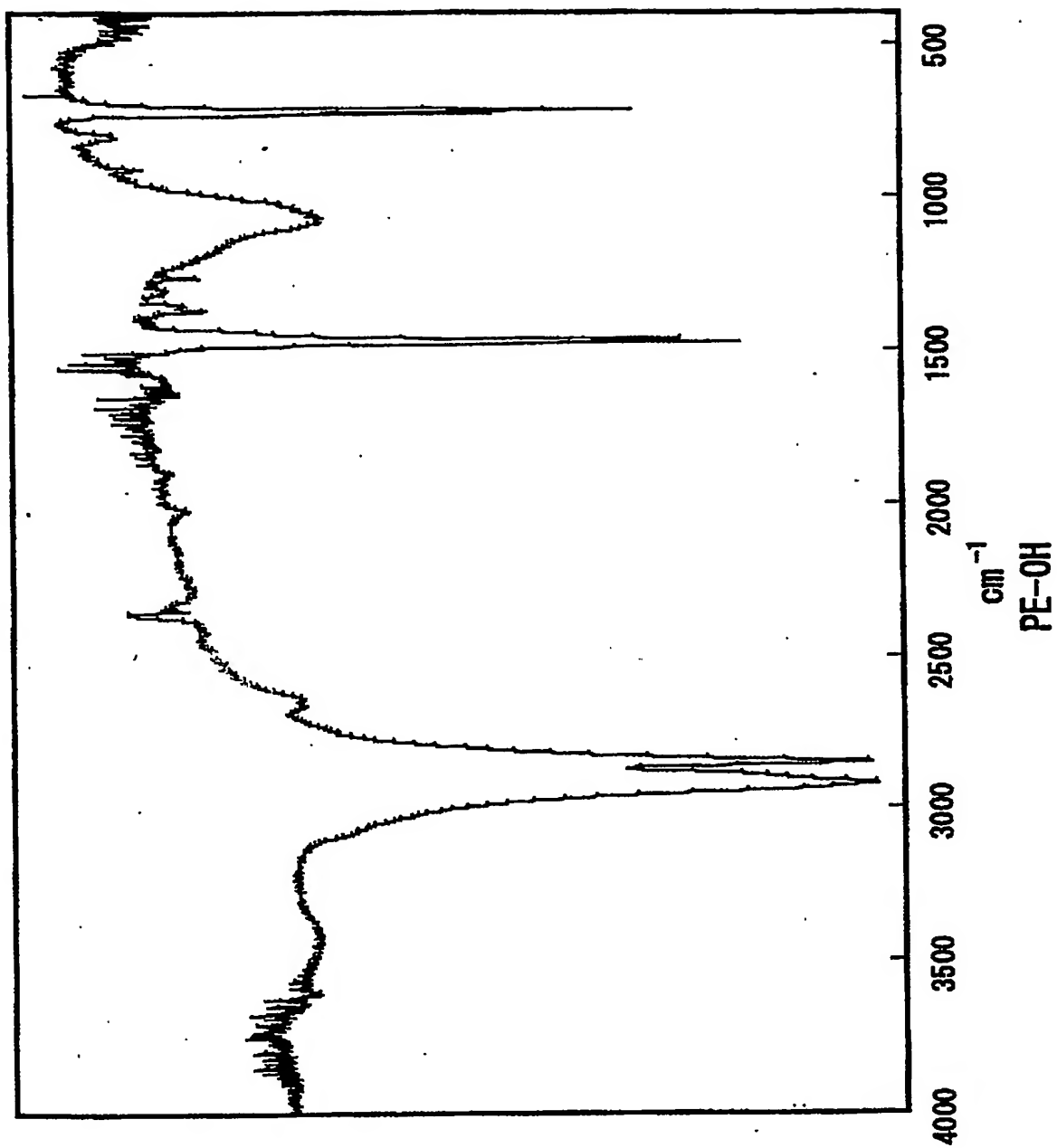
【図 5】



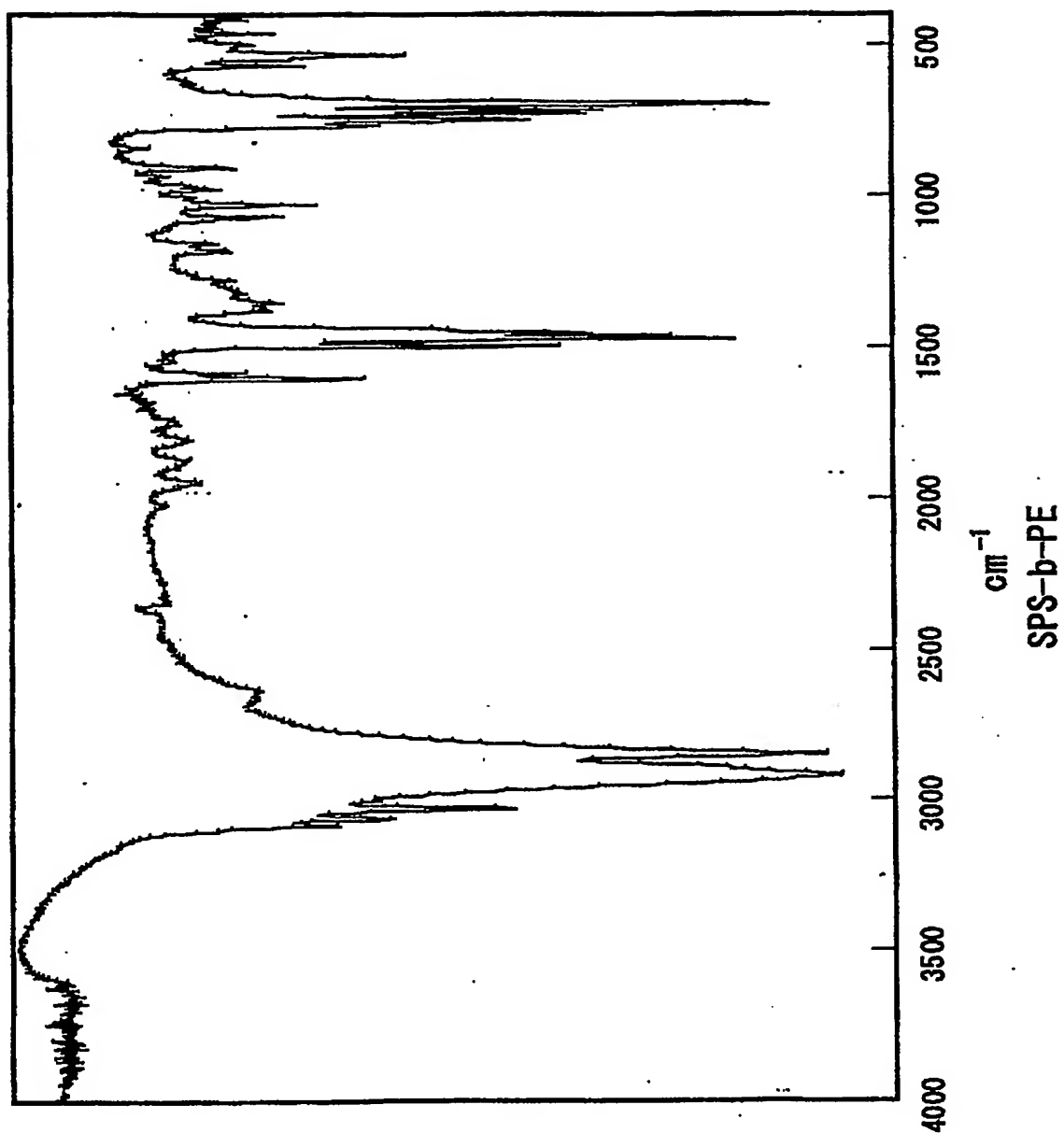
【図6】



【図7】



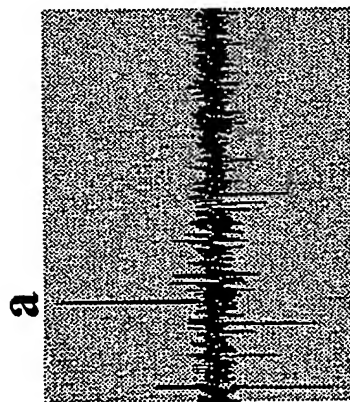
【図 8】



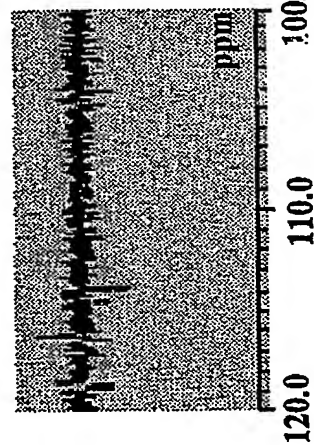
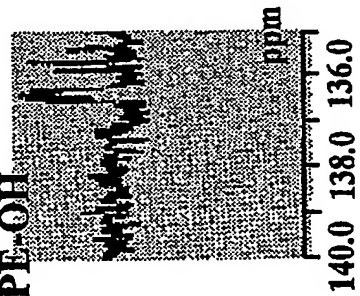
【図9】



PE-TVD



PE-OH

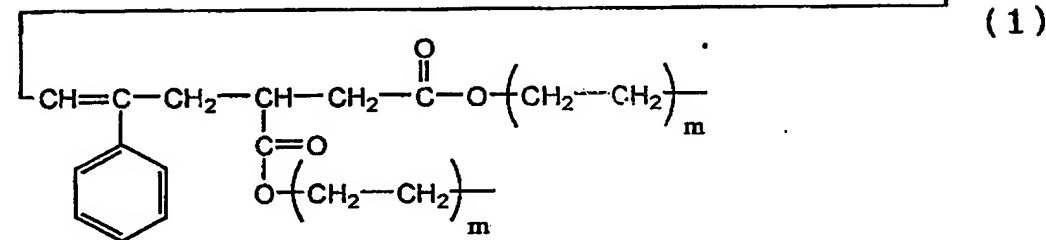


^{13}C -NMR spectra

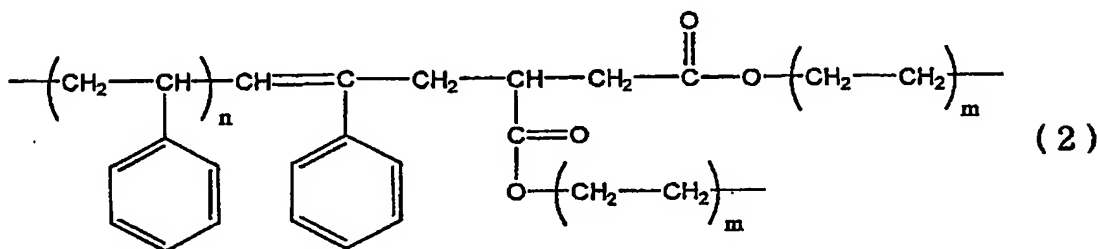
【要約】

【解決手段】 下記構造式（１）又は（２）で表されるポリスチレン／ポリエチレンブロック共重合体。

【化 1】



【化 2】



【選択図】 なし

出 願 人 履 歴 情 報

識別番号 [599103731]

| | |
|----------|----------------------|
| 1. 変更年月日 | 1999年 7月23日 |
| [変更理由] | 新規登録 |
| 住 所 | 神奈川県横浜市港南区芹が谷五丁目48-7 |
| 氏 名 | 澤口 孝志 |

出 願 人 履 歴 情 報

識別番号

[596056896]

1. 変更年月日

1996年 4月24日

[変更理由]

新規登録

住 所

埼玉県三郷市戸ヶ崎3丁目302

氏 名

株式会社三栄興業